

PS 34 05 431

3

hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, daß diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z. B. 37°C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z. B. zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerem Betrieb entgegenzuwirken, z. B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, daß derartige Meßsonden bei längerem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Überwachung des Alterungszustandes derartiger Meßsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Meßsonden dieser Gattung besteht darin, daß das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluß von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.

In der DE-OS 24 36 261 ist ein elektrochemischer Gasdetektor zur Messung von Gasspuren in einem Gasgemisch beschrieben. Bei diesem Gasdetektor wird der zu messende Gasstrom an einer von zwei Elektroden einer Meßzelle vorbeigeführt. Beide Elektroden stehen mit einem organischen Elektrolyten in Kontakt. Die zu messende Gaskomponente verändert das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode, an der der Gasstrom vorbeigeführt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird in einem äußeren Schließungskreis ein meßbarer elektrischer Strom erzeugt, wenn eine solche Veränderung des elektrochemischen Gleichgewichts an der einen Elektrode auftritt. Wesentlich an diesem bekannten elektrochemischen Gasdetektor ist dabei, daß der organische Elektrolyt aus einem wasserfreien organischen Gel besteht. Die Gelbildung kann durch Einwirkung eines wasserfreien organischen Lösungsmittels auf ein synthetisches Polymer vorgenommen werden. Für das Polymer und das Lösungsmittel können beide homöopolare organische Moleküle verwendet werden. Auch kann das Gel zur Einstellung der erwünschten elektrischen Leitfähigkeit mit einem Salz dotiert werden, das in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert.

Die Wirkungsweise des aus der DE-OS 24 36 261 bekannten Gasdetektors beruht also auf der Messung von Leitfähigkeitsänderungen, die durch die Reaktion der zu messenden Gasspuren des Gasgemisches an der einen der beiden Elektroden hervorgerufen werden, so daß eine amperometrische Messung vorliegt.

Das Gel kann bei diesem bekannten Gasdetektor mit einem Salz dotiert sein, wobei nur eine minimale Salzmenge eingesetzt wird, die zwischen 0,1 und 0,5% beträgt. Außerdem ist das Salz in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert. Mit der Dotierung des Gels mit Salz wird also keine Trübung des Gels hervorgerufen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine potentiometrische Messungen ermöglichende Meßsonde zu schaffen, die auch bei stark verschmutzten Probelösungen und Drücken oberhalb 10 bar genaue Meßergebnisse zu liefern vermag; außerdem soll ein Verfahren

4

zur Herstellung dieser Meßsonde angegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einer Meßsonde nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 erfindungsgemäß durch die in dessen kennzeichnenden Teil enthaltenen Merkmale gelöst. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der Meßsonde ergibt sich aus dem Patentanspruch 13.

Die Erfindung ermöglicht eine Meßsonde, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so daß eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluß von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die Meßsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Meßsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, daß das Polymer in situ im Gehäuse der Meßsonde gebildet ist, erreicht, daß eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z. B. eines Keramikstiftes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluß des Gehäuses nach außen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Meßsonden auftretenden, die Meßgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Außerdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, daß aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

Ein weiterer Vorteil der Meßsonde ist darin zu sehen, daß ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, daß der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Meßsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengröße, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschließen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäß dem Patentanspruch 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäß den Patentansprüchen 5 bis 7.

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäß Pa-

PS 34 05 431

5

6

tentanspruch 5, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 6 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 7 angegebenen Teilchengröße, läßt sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität, sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Außerdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Meßsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 4 und 6.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäß Anspruch 8, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Meßsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Meßsonde ist in den Patentansprüchen 9 und 10 umschrieben, wobei die Meßsonde sowohl gemäß Patentanspruch 11 als Bezugselektrode oder gemäß Patentanspruch 12 als Einstabmeßkette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 13 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Meßsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels eingestellt werden kann und daß außerdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Meßsonde führen können, unterbunden werden kann. Außerdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomere und/oder Präpolymere die Porengröße des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Patentanspruch 14 umschrieben, der eine bevorzugte Elektrolytkombination beinhaltet.

Die Meßsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Meßsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird außerdem eine hohe Meßgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigt Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde im Längsschnitt,

Fig. 2 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem ersten Alterungszustand,

Fig. 3 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem zweiten Alterungszustand,

Fig. 4 eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt,

Fig. 5 eine Meßsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme

eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Meßsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgel, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z. B. 10 000 cP, vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikel eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpateilchen zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmäßige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z. B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder außerhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlußelementen hergestellt werden kann. Außerdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z. B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

Die Meßsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschließend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpateilchen in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N'-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhaltens seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden

PS 34 05 431

7

noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung der Viskosität und Elastizität, sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Außerdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Meßlösung eindringende Fremdionen.

Zu oem in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalzsuspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCl-Partikeln in einer wäßrigen 3-molaren Kaliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengröße der KCl-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15 mm. Die Menge des Kaliumchlorids wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß der KCl-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400 Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendeter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCl auch bei längerem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer geschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Äthylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel in situ im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, daß auf ein Diaphragma zum Verschluss der Öffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, so daß die Meßsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmäßige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengröße der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit bloßem Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes "In-Lösung-Gehen" der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Meßsonde 2 geeignet.

8

Die Fig. 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Fig. 1 dargestellten Meßsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Fig. 2 ein früheres Stadium und Fig. 3 ein fortgeschrittenes Stadium der Alterung zeigt.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß der Bezugselektrolyt 6 in einem der Öffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur ursprünglichen wesentlich geringere Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, daß der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d. h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Öffnung 8.

Fig. 3 zeigt, daß in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben ist, so daß der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 groß ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenden Teilbereich 30.

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Meßsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne daß vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Fig. 4 zeigt eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z. B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthyl. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschließenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Meßlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist außerdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Fig. 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z. B. ein Silber-Draht, angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z. B. einem Platindraht, mit einem Kontaktelement 58 verbundene Ableitelektrode 54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Meßlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z. B. einer Glasmembran, versehen. Außerdem befindet